

① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開
 ② 公開特許公報 (A) 昭61-217050

③ Int.CI. 4 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)9月26日
 G 03 G 5/06 302 7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 8 頁)

⑤ 発明の名称 単層型電子写真用感光体
 ⑥ 特願 昭60-55948
 ⑦ 出願 昭60(1985)3月22日
 ⑧ 発明者 大阿久 翼一 小山市間々田1489-2
 ⑨ 発明者 中野 弘 北本市西高尾8-71-15
 ⑩ 発明者 相沢 政男 蓼田市競輪8-2
 ⑪ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番56号
 株式会社
 ⑫ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

単層型電子写真用感光体に関する。

1. 発明の名称

単層型電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. α-ヒドロキシアルキルフタロシアニンを結合剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする単層型電子写真用感光体。
2. α-ヒドロキシアルキルフタロシアニンがX線回折図において7.5°、12.5°、16.3°、25.5°、及び28.7°の各プラック角20°で強いピークを示すテメニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用感光体に關し、さらに詳しくは、半導体レーザーを用いたレーザービームプリンタ等に使用される

〔従来の技術〕

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴つて半導体レーザを書き込み用ヘッドとするレーザビームプリンターの開発研究が盛んに行なわれている。電子写真方式で用いるレーザビームプリンターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプット信号に基づく欲調されたレーザビームを照射しトナー塗像により画像形成が行なわれる。このようなレーザ記録方式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザを用いることより機械の単純化、小型化、また低価格化が可能となるなどの利点が生ずるものと考えられる。

現在、安定動作する半導体レーザの発振波長はほとんど

特開昭61-217050(2)

どが近赤外領域 ($\lambda > 780 \text{ nm}$) にある。すなわちそれに用いる記録用感光体は $780 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感光として要求される単色赤外光照射の半減感光量 $E_{1/2}$ は 10 erg/cm^2 以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、塩化銀等のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアゾ顔料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは $780 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の長波長域において十分な高感度を有するとはいえない。また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色度増感された硫化カドミウムを用いる感光体が 800 nm 近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性和有し社会問題とし

ての環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域に拡げる可能性があると考えられるが、現状では感度速度が遅く、顔料色に問題があり価格の感光体とはいい難い。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で 780 nm 以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、X型無金属フタロシアニン、 α 型銅フタロシアニン、パナジルフタロシアニン等を挙げることが出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期性アルミニウムの金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特開昭54-96040、同56-33977、同57-

146538、同57-155982、同57-141581、同57-142468、同57-14658、同57-40798などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る積層型感光体も検討され、このような積層型感光体としては無金属フタロシアニン(特開昭57-66963号)やインジカムフタロシアニン(特開昭58-220493号)を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体である。

しかしながら、積層型感光体の多くは感光体表面にコロナ放電で負の荷電を行なうタイプのもので、放電に伴なうオゾンの発生、や帶電電位の環境による変化が大きい等の欠

点を有する。正のコロナ放電を行なうタイプのものとしては、無金属フタロシアニンを用いた例があるが、感度は波長 800 nm において半減感光量 $E_{1/2} = 1.5 \text{ erg/cm}^2$ であり(特開昭57-66963号)、いまだ実用化には至っていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、 $520 \sim 900 \text{ nm}$ の波長範囲内で比較的高い光感度を示し、且つ、正のコロナ荷電で使用することができる単層型電子写真用感光体の提供にある。

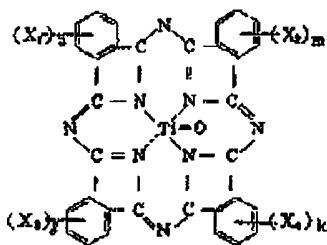
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、 α 型サニルフタロシアニンを接着剤中に分散させて成る単層型電子写真用感光体により前記の目的を達成した。

本発明で用いられるサニルフタロシアニンは、

特開昭61-217050(3)

一般式



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立的に C_6 又は Br を表わし、 n 、 m 、 p 、 q は各々独立的に $0 \sim 4$ の数字を表す。) で表わされる化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものはチタニルフタロシアニン ($TIOPC_6$)、チタニルクロロフタロシアニン ($TIOPC_6Cl$) 及びそれらの混合物である。

本発明で使用する α 形のチタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタロジエトリルをダークロコナフタ

グドベースト法〔セザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている α 形フタロシアニンを得るための処理方法〕により処理した α 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図〔第 1 図(a)〕も合わせて示す。これらの X 線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが α 形であること、並びに、 α 形チタニルフタロシアニンがプラック角 $2\theta = 2.5^\circ$ 、 12.5° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° において比較的強いピークを示すものであることが解る。

本発明で使用されるチタニルフタロシアニンは第 1 図の (b) 又は (c) の如き X 線回折図 ($Cu-K\alpha$ 線) を有する α 形のものである。

本発明で使用する他の α 形チタニルフタロシアニンは、ヘロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも

レン溶液中で反応させて得られるジクロロテタニウムフタロシアニン (TIC_6P_2) をアンモニア水等で加水分解することにより製造でき、引き続いて 2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトヒドロフラン、N-メチルメルカプトアミド、N-メチルピロリドン、ビリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

このようにして得られた本発明で使用される α 形チタニルフタロシアニンの $Cu-K\alpha$ 線を用いた X 線回折図を第 1 図の (b) に示す。このチタニルフタロシアニンは、X 線回折図において 2.5° 、 12.5° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° の各プラック角 2θ (但し、 ± 0.2 の誤差範囲を含むものとする。) で比較的強いピークを有するものである。

第 1 図には α -クロロナフタレンから再結晶した α 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図 (第 1 図 (d)) と、アシ

トナラズ、それらの X 線回折図には、共通の、前記 5 個の比較的強い肯定ピークが認められる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、ケレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の感光体の感光油は、この結着剤中に前記のチタニルフタロシアニンを分散させて成るものである。

第 2 図に α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散して成る本発明の感光油をガラス基板上に塗設し、網目した X 線回折図 ($Cu-K\alpha$ 線) である。この如き結着剤に

特開昭61-217050(4)

分散させた(4)形チタニルフタロシアニンもまた前記の第1 図の(b)又は(c)と同じプラグ角の特定ピークを有することがわかる。

本発明の電子写真用感光体は、前記の(4)形チタニルフタロシアニンを必要に応じてポールミル、サンドミル或いはアトライター等の球形装置で微細な粒子になるまで充分研磨して使用してもさしつかえない。その際の摩耗剤としては、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミニナビーズが挙げられ、更に必要に応じて、金塩、重炭酸ソーダ等の摩耗剤を用いてもさしつかえない。また摩耗時に分散媒を必要とするときは摩耗時の温度で液状のものが好ましく、例えば2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の如き環状の変化を促進しないような溶媒が挙げられる。

本発明の半導型電子写真用感光体は基板上に(4)形チタニルフタロシアニンを分散させて成る感光層を設けたものである。

感光層の厚さは3~50μが好ましく、更に好ましくは5~20μであり、感光層中のチタニルフタロシアニンの割合は1~50重量%が好ましく、更に好ましくは10~50重量%である。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えはアルミニウム等の金属板または金属箔、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、又は導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けることができる。これらの層の材料としては、ポリアミド、エトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール等で

本発明の電子写真用感光体は、例えは、前記した微細化された(4)形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え、常法の分散液(ポールミル、ペイントシェーカー、レトディビル、溶着分散液等)により均一に分散させ、これを導電性基板上に、液布、乾燥することにより作製できる。液布は、通常ロールコーター、ワイパー、ドクターブレードなどを用いる。

適当な溶媒としては、例えは、ベンゼンや、トルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンや、ブタノンの如きケトン類；メチレンクロライド、やクロロホルムの如きハログン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；アトロヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートの如きエスチル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

また、その膜厚は1μ以下が望ましい。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に規定されるものではない。

【実施例】

1. チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン19g及び α -クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下240~250℃で3時間加熱還元して反応を完結させた。その後、戻し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを得た。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを還元アミニア水300mlの混合物を1時間加熱還元し、目的物であるチタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行つた。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニルフタロシアニン ($M^+ 610$) を少量含むものであつた。

I. 電子写真感光体の製造

実施例1

前記Iにより得たダ形チタニルフタロシアニンをアルミニナピーパーを用いたポールミルにより、64時間攪拌した。その後細化チタニルフタロシアニン5部、ポリエチル樹脂（「バイロン200」、関東洋経製）をジクロロメタン-1,1,2-トリクロロエタン混合液（6/4）IC溶解した溶液（14%）42部、ガラスビース45部をガラス容器に入れペイントシェーカーにより2時間攪拌した後、乾燥膜厚が1.0μとなるようアルミ板上に散布し、半周電子写真感光体を作成した。この感光体の密度を「ペーパーアケライザー-SP-428」（川口電機製作所社製）を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧+5KVのコ

上に通電し、測定した可視吸収スペクトルを第4図に示す。このように650nmと805nmに極大吸収を示す。また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

実施例2

前記Iで得たチタニルフタロシアニン1部を濃硫酸1.0部に90℃以下に保ちながら溶解し、引き続いて2時間攪拌を続けた。この溶液を氷水200部徐々に滴下し、攪拌し、沈殿物を蒸留水で充分洗浄した。（このようにして得られたダ形チタニルフタロシアニンのX線回折図が第1図である。）

このチタニウムフタロシアニンを用いて、実施例1と同様の方法で半周型電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

比較例

前記Iで得たチタニルフタロシアニンをエーカロロナフ

特開昭61-217050(5)

ロナ放電により帯電させ初期電位（ V_0 ）を測定し、次に10秒間唯所IC溶解し10秒後の表面保持電位（ V_{10}/V_0 ）を測定した。ついで、タンクステンランプから、その表面照度5ルクスで光照射を行い、表面電位が5%以上減少するまでの時間を測定する方法で光感度E_g及びE_hを測定した。

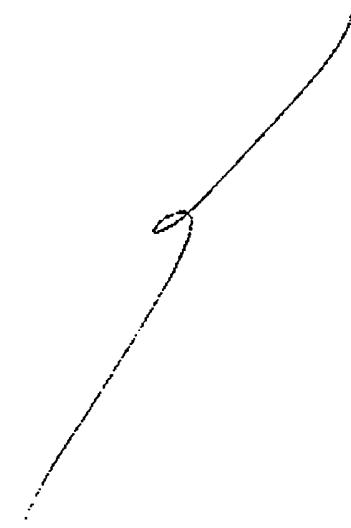
また、同様にして露光開始後1.5秒後の表面電位（ $V_{1.5}$ ）も測定した。

更に830nmに分光された光（光強度10mW/cm²）を照射して測定し、同様に光感度（E_g、E_h）を測定した。この感光体の分光感度は第3図に示すように520～900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度E_h=1.0 erg/cm² (E_h⁻¹=0.1 cm²/erg)を越えている。

加えて、実施例1と同一の塗料を透明なPETフィルム

上に塗布し、測定した可視吸収スペクトルを第4図に示す。このように650nmと805nmに極大吸収を示す。また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

以上の実施例及び比較例の感光体特性を第1表にまとめ掲げる。



特開昭61-217060(6)

第 1 表

V ₀	V ₀ /V ₀	V ₀		V ₀		V ₀
		B% (erg/cm ²)	B% (erg/cm ²)	V ₀ (V)	B% (erg/cm ²)	
600	0.6	0.7	0.9	8	2.6	3.9
実施例1					—	—
実施例2	570	8.4	1.0	1.2	1.0	—
比較例					4.4	5.0
					測定不可	

(a) — アシッドベースト法処理をしたα形チタニルフタロシアニン

(b) — β形チタニルフタロシアニン

(c) — γ形チタニルフタロシアニン

第2図は、本発明の単層型電子写真用感光体の感光層のX線回折図である。

第3図は、本発明の単層型電子写真用感光体の相対分光感度を示す図である。

第4図は、本発明の単層型電子写真用感光体の吸収スペクトルを表す図である。

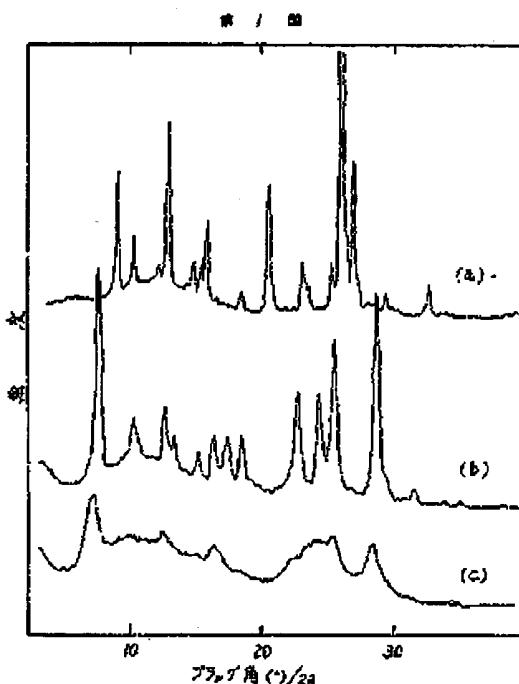
(発明の効果)

本発明の単層型電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアニンを結晶形中に分散してなる感光層を有することにより、520~900 nm の広い波長領域で高い感度を有するものであり、P型(正帯電型)感光体として優れたものである。特に700~900 nm 間の光素を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンター用の感光体として優れている。

本発明の単層型電子写真感光体は、レーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の750~850 nm の光素を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、チタニルフタロシアニンのX線回折図である。



代理人弁理士 高橋勝利

特開昭61-217050(7)

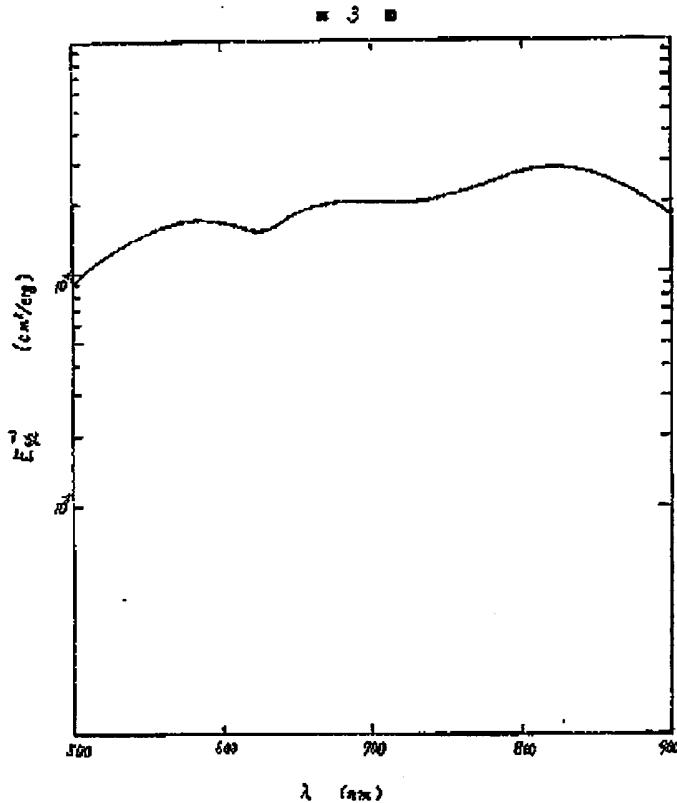
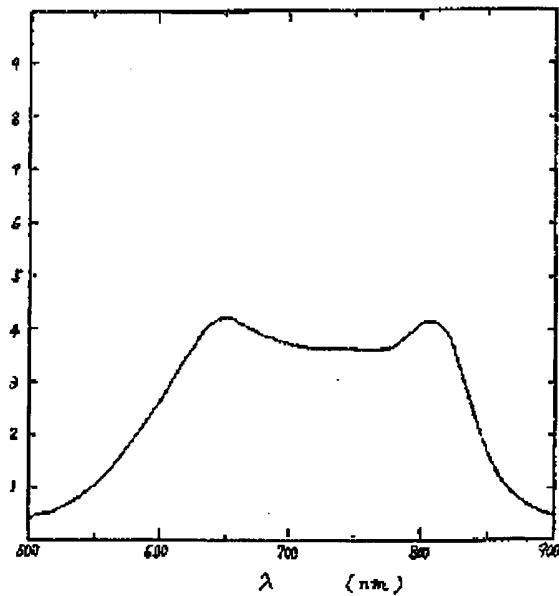


図 4 ■



特許補正書(出願)

昭和60年 6月 7日

特許庁長官 志 實 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第55948号

2. 発明の名称

単色型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区板下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4611(大代表)

(8876) 弁理士 高橋勝利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から1行の

「X線回折図(第1回)と、」の記載を

60.6.8

特開昭61-217650(8)

- 「X線回折図(第1回回)と、」に補正する。
- ② 明細書第9頁第4行
「X線回折図(第1回回)も」の記載を
「X線回折図(第1回回)も」に補正する。
- ③ 明細書第14頁第4行と(実施例)の各欄の間に
「尚、実施例中の「部」は断りのない限りすべて
「質量部」を示すものとする、」を補充する。
- ④ 明細書第15頁第1~2行の
「分離したところ、チタニルフタロシアニン(M⁺
610)」の記載を、
「分離したところ、チタニルフタロシアニン(M⁺
610)を主成分とし、チタニルクロロフタロシア
ニン(M⁺ 610)」に補正する。
- ⑤ 明細書第17頁第2行の
「このように650nmと805nmに極大吸収」の
記載を、
「このように650nmと830nmに極大吸収」に
補正する。
- ⑥ 明細書第19頁の第1表を別紙1の通りに補正す
る。
- ⑦ 図面の第4図を別紙2の通りに補正する。

(以上)

表 1

V ₀ (V)	V ₁ ~V ₆ (V)	タンクスチルランゲ照計			830nm光強度	
		E'/s (sec.sec.)	E'/s (sec.sec.)	V ₁₅ (V)	E'/s (sec.sec.)	E'/s (sec.sec.)
光強度1	610	88	0.7	0.9	8	3.4
光強度2	510	88		1.2	10	—
比強度	100	84		4.4	30	—

図 4

